

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04170464
PUBLICATION DATE : 18-06-92

APPLICATION DATE : 02-11-90
APPLICATION NUMBER : 02298601

APPLICANT : TOYOBO CO LTD;

INVENTOR : TSUBOI AKIO;

INT.CL. : C08L 67/02 C08K 5/09

TITLE : POLYESTER RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a polyester resin composition prevented from forming an aldehyde during molding and improved in the transparency of a molding by mixing a polyester comprising repeating ethylene terephthalate units with a specified potassium salt of an aliphatic monocarboxylic acid.

CONSTITUTION: A polyester obtained by melt polymerization is polymerized at 180-250°C in a solid state in a vacuum or an inert gas to obtain a polyester mainly consisting of repeating ethylene terephthalate units and having an ethylene terephthalate content of 80mol% or above, desirably 98mol% or above. The title composition is obtained by dry-blending the polyester with a potassium salt of a 10-32C aliphatic monocarboxylic acid in an amount to give 25-85ppm of potassium atoms or by mixing a masterbatch prepared by previously melt- kneading the above salt or another polyester with the above polyester.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-170464

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月18日

C 08 L 67/02
C 08 K 5/09

K J V

7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル樹脂配合物

⑰ 特 願 平2-298601

⑱ 出 願 平2(1990)11月2日

⑲ 発 明 者 久 米 恒 義 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑳ 発 明 者 壺 井 亜 紀 夫 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

㉑ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル樹脂配合物

2. 特許の請求範囲

(A) エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルと(B) 炭素数10~32の脂肪族モノカルボン酸のカリウム塩を前記(A)のポリエステル、或は、他のポリエステル樹脂と熔融混練りして得られたマスターバッチからなる配合物、又は、(A)に(B)をドライブレンドした配合物であって、該配合物中の前記カリウム塩(B)の配合率がカリウム金属として25~85ppmであり、且つ285℃で厚さ5mmの板に熔融成形した際に、板のヘイズが10%以下でアルデヒド含有量が10ppm以下になるポリエステル樹脂配合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熔融成形した場合に低アルデヒド含有

量で、且つ高い透明性を有する成形物を得るに適したポリエステル樹脂配合物、さらに詳しくは、二軸延伸ブロー容器用ポリエチレンテレフタレート系樹脂配合物を提供するにある。

ポリエチレンテレフタレート(以後PETと略記)は、優れた機械的性質、熱的性質、電気的性質などにより商業用途に広く使用されている。しかしながら、用途及び需要拡大にともない、PETに要求される特性もそれぞれの用途分野において厳しくなっている。それらの要求特性の一つとして、アルデヒド類の含有量が少なく、且つ白化の少ないPET成形品がある。

(従来の技術)

通常、工業的に行われている熔融重合法でPETを製造すると、熱分解及び副反応等によってアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、その他アルデヒドとグリコールの反応物と考えられる1,3-ジメチルジオキソラン等のアルデヒド類(以下種々のアルデヒドの反応物を単にアルデヒド類と略称する。)が発生し、PET中に含有される。

従って、アルデヒド類の含量が少ないことを要求される用途分野では溶融重合樹脂を脱アルデヒド処理を行わないでそのまま成形するとアルデヒド含量の少ない成形品は得られない。従って、アルデヒド類の含量が少ないことが要求される用途分野では、通常、固相重合、あるいは長時間の乾燥処理によってアルデヒド類を数ppmに低減化した樹脂が使用される。

しかしながら、これらのアルデヒド類を低減化した樹脂であっても、溶融成形時にアルデヒドが生成し増加する為、その後の成形品用途に悪影響を及ぼさぬ程度にまで低減化することは困難である。そして、これらアルデヒド類を含有したPET成形品、例えばボトルでは、アルデヒド類は悪臭や異臭の原因となったり、内容物の風味や香りを変えてしまい著しく商品価値を低下させる。又、通常ポリエステルは成形時に白化を伴い、結晶化を起こして不透明になり、成形品の商品価値を損ない易い。この白化は、成形時のポリマー温度を上げることによりある程度防止できるが、温度を

上げるとポリマーの分解反応も促進することになり、成形前のポリマー中のアルデヒド含有量を少なくしていても、成形時にアルデヒドが大幅に増加してしまう。

(発明が解決しようとする課題)

成形品の白化及び成形時のアルデヒドの増加の防止を同時に満足させる方法として、通常のポリエステルに第三成分を共重合させて融点を下げさせたり、結晶性を小さくすることにより、成形温度を下げて成形時のアルデヒドの生成を抑制し、且つ、結晶化による白化を抑える方法が知られている。しかしながら、これらの第三成分を加えるのは、成形品の他の重要な要求特性である延伸成形性、機械的強度、バリヤー性等を著しく損なうので適切な方法でない。

アルデヒドは、エチレンテレフタレート単位から、熱分解により生成するものであり、これを化学的に阻止する方法として末端ヒドロキシル基の減少、カルボキシル基の増加等の方法が提案されている(特開昭53-28649号公報、特開昭

53-43796号公報)。しかしながら、これらの方法はポリマー製造上複雑な作業を必要とし工業的規模の操業に取り入れることは困難である。

又、アルデヒド抑制剤としては特開昭58-157852号公報の立体障害フェノール化合物、特公昭63-10740号公報では、特殊な構成成分のポリエステルにアルカリ金属化合物を金属として2~20ppm添加含有させる方法が提示されている。しかし、これらの方法によってもアルデヒドの少ないことが要求される用途分野において低アルデヒドで、かつ低ヘイズで高透明性の成形品を得ることに關しては、充分満足されるとは言えない。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上記の点に留意し、ポリエステルの溶融射出や押出成形時の熱分解によって生成するアルデヒドを抑制し、かつ著しく透明性に優れた成形品を得るための添加剤を鋭意検討した結果、一次イオン化ポテンシャルの低い金属化合物が効果があることを見だし、さらに特定の濃度の特

定の高級脂肪酸のカリウム塩を溶融重合終了後に添加配合することによって達成されることを見出した。

即ち、(A)エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルと(B)炭素数10~32の脂肪族モノカルボン酸のカリウム塩を前記(A)のポリエステル、或は、他のポリエステル樹脂と溶融混練りして得られたマスターバッチからなる配合物、又は、(A)に(B)をドライブレンドした配合物であって、該配合物中の前記カリウム塩(B)の配合率がカリウム金属として25~85ppmであり、且つ285℃で厚さ5mmの板に溶融成形した際に、板のヘイズが10%以下でアルデヒド含有量が10ppm以下になるポリエステル樹脂配合物である。

本発明のエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル(A)とは80mol%以上がエチレンテレフタレートからなるものであるが、成形品の重要な特性である延伸成形性、機械的強度、バリヤー性等の特性に悪影響を与えな

いために97~98mol%以上が望ましい。その共重合成分としてはイソフタル酸、p-β-オキシエトキシ安息香酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等のジカルボン酸成分、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等のグリコール類である。

上記のポリエステルは直接エステル化を経て重縮合を行う方法、或はエステル交換反応を経て重縮合を行う方法のどちらの方法でも得られるが、熔融重合法で得られたポリエステルを180~250℃の温度で減圧或は不活性ガス中で固相状態で重合する必要がある。この際、必要に応じエステル化、エステル交換及び重縮合反応の触媒としてMn、Zn、Co、Ge、Sb、Ti等の金属化合物の一種以上を任意に選択使用できる。そして又、本発明のポリエステルは必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化防止剤、

抗菌剤、滑剤等の添加剤を適宜の割合で含有することが出来る。

炭素数10~32の脂肪族モノカルボン酸のカリウム塩とは、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘニン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、リノール酸等の飽和及び不飽和脂肪酸のカリウム化合物を言う。

炭素数10~32の脂肪族モノカルボン酸のカリウム塩の配合量は、実施例(表-1)に示すがカリウム金属として40ppmでアルデヒド量は最低値を示し、カリウム金属25ppm未満では目標の成形品材質中のアルデヒド量10ppmより少なくすることはできない。又、カリウム金属が85ppm以上ではヘイズ値が10%より大きくなる。

本発明の炭素数10~32の脂肪族モノカルボン酸のカリウム塩の配合及び添加方法は、成形前に直接ポリエステルとドライブレンドするか、予めポリエステルに熔融混練り押し出し機で練り込み、高濃度の炭素数10~32の脂肪族モノカル

ボン酸のカリウム塩のポリエステルを再ペレット化し、いわゆるマスターバッチ(以後MBと略記)を作成して、成形前にMBをポリエステルに混合して使用するものである。炭素数10~32の脂肪族モノカルボン酸のカリウム塩の添加時期がポリエステルのエステル化反応、或は、エステル交換反応時、又、熔融重縮合反応時に添加配合したのでは成形時のアルデヒド生成の抑制効果は失われるだけでなくポリエステルを着色させたり、結晶性を増大させる等の悪影響を及ぼす。

本発明によれば、パルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム等のポリエステルの融点よりも高い融点の化合物を配合しても成形品の透明性が損なわれないばかりか、成形品の厚みが5mmもの厳しい条件下でも透明性を維持できることは全く驚くべきことである。

(実施例)

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。なを、実施例及び比較例に挙げた特性値の評価法、測定方法は次の通りである。

1. 固有粘度(IV)

フェノール/テトラクロロエタン=50/40重量比の混合溶媒中、400mg/dlの濃度で30℃で測定した値より求めた。

2. アセトアルデヒド

試料を2~3mm角に切り、試料/蒸留水=1g/2mlを窒素置換したガラスアンブルに入れて上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し濃度をppmで表示した。

3. ヘイズ(霞度%)

射出成形によって得た肉厚が5mmのプレートをJIS-K6714、K6717、K7105、ASTM D 1003に従って製作された東洋精機製作所製直読ヘイズメーターにより測定した。ヘイズの算出式は以下に示す。

$$\text{全光線透過率}(T_t): T_t = I_2 / I_1 \times 100(\%)$$

$$\text{拡散透過率}(T_d) : T_d = \frac{T_4 - T_3 (T_2 / T_1)}{T_1} \times 100(\%)$$

$$\text{ヘイズ} \% (H) : H = T_d / T_1 \times 100(\%)$$

- T_1 = 全入射光量 T_2 = 全透過光量
 T_3 = 装置による拡散光量
 T_4 = 装置と試料による拡散光量

実施例 1

テレフタル酸100部とテレフタル酸の2倍molのエチレングリコールを加圧下でエステル化反応をした後二酸化ゲルマニウム0.014部、磷酸0.025部を添加し285℃減圧下で固有粘度が0.600になるまで重縮合をして流水中に抜き出してペレットを得、結晶化処理した後に210℃の窒素気流下の雰囲気中で固有粘度が0.750になるまで固相重縮合をした。そして、この方法で得られた固有粘度0.750、アルデヒド含有量3.5ppmのPETをステアリン酸カリウムとドライブレンドして射出成形機により285℃の成形温度で5mm肉厚のプレートを成形し、ヘイズ=7%、アルデヒド=7.0ppmの成形品を得た。

実施例 2~7、比較例 3~14

実施例1の方法で得られた固相重合樹脂を二軸押し出し機により、280℃で滞留時間1分の条件下で2.0重量%/PETの添加剤を混練りしステアリン酸カリウムのMBを得る。次に、MBに対して固相重縮合で得られたPETを表-1の配合量になるように混合し射出成形機で成形温度285℃で5mm肉厚のプレートを成形した。結果は表-1に示す。

比較例1は実施例1の方法で得られた固相重合樹脂を添加剤無しで成形した。

比較例2についてはエステル化反応が終了した後にステアリン酸Kを添加して実施例1と同様な方法で熔融重合、固相重合を行い肉厚5mmのプレートを成形したが成形時のアルデヒド生成の抑制効果はなく、しかも、ヘイズ値も非常に高い値となった。

実施例及び比較例(表-1.)より明らかなように特定の高級脂肪酸のK塩の添加を熔融重合以降にKとして25~85ppmすることにより成形品

のアルデヒド量<10ppm、5mm厚ヘイズ<10%の値を同時に満足できる。炭素数の少ない有機酸との化合物、K以外のアルカリ金属の使用、あるいは、上記の範囲外のK濃度であってはヘイズ及びアルデヒド量を同時に満足させることが出来ない。そして又、ステアリン酸Kであっても熔融重合以前の添加では成形時のアルデヒドの抑制効果は失われる。

表-1. 実施例及び比較例

試料	添加剤 (7%以下)	金属として の添加量 (ppm)	成形品 (5mm厚)		試験方法
			アルデヒド (ppm)	ヘイズ(%)	
実施例	ステアリン酸K	40	7.7	0.0	ドライブレンド法
	同上	40	6.2	0.1	MB法
	同上	30	7.1	0.1	同上
	同上	80	8.8	0.1	同上
	オレイン酸K	40	8.8	0.1	同上
	パルチン酸K	40	8.8	0.1	同上
	無添加	0	12.0	0.0	熔融重合
	ステアリン酸K	40	13.2	0.0	同上
	同上	100	11.8	0.2	同上
	同上	200	11.0	0.5	同上
	同上	400	11.0	0.6	同上
	同上	400	10.6	0.5	同上
	同上	400	11.0	0.7	同上
	同上	400	11.0	0.3	同上
比較例	ステアリン酸Na	40	11.4	1.5	同上
	ステアリン酸Ca	40	11.4	1.5	同上
	ステアリン酸Li	40	11.4	1.5	同上
	ステアリン酸Mg	40	11.4	1.5	同上
	ステアリン酸Zn	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上
	同上	40	11.4	1.5	同上

成形温度: 285℃

(発明の効果)

本発明のポリエステル樹脂配合物を使用して成形すれば、低アルデヒドで、かつ著しく透明性に優れたポリエステル成形品を得ることが可能である。しかもポリエステル樹脂は特殊な原料組成である必要がなく、通常のポリエチレンテレフタレートでも本願の目的を達成できるのであり、工業的意義は大きい。

特許出願人 東洋紡績株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)